

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/11/24
24.11.24
REC'D 08 DEC 2000

WIPC

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。 #3

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 1 2 4 1 5 号

出 願 人

Applicant (s):

ダイセル化学工業株式会社

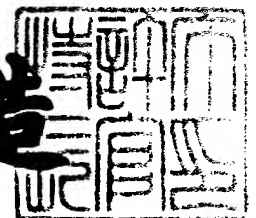
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 1 1 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 9 4 7 2 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 199DK094

【提出日】 平成11年11月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 12/08
C08G 69/00
C08L 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市浅香山町 3 - 3 - 2 3 ダイセル浅香山寮 2
0 5 号

【氏名】 田井 利弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂 90～30 重量%、(B) 繊維状フィラー 5～60 重量%及び (C) ホイスター 5～60 重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分がポリアミド及びスチレン系重合体から選ばれた 1 種以上である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 繊維状フィラーが炭素繊維である請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 更に難燃剤を含有する請求項 1、2 又は 3 記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 難燃剤が赤燐系難燃剤及び水和金属系難燃剤から選ばれた 1 種以上である請求項 4 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 7】 金属めっきされている請求項 6 記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、流動性が優れ、高い弾性率等を有する成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、熱可塑性樹脂から得られる成形品の弾性率を高めるためには、炭素繊維、ガラス繊維、タルク、マイカ等のフィラーを添加する方法がとられている。これらフィラーのなかでも炭素繊維は、それ自体の弾性率が非常に高く、添加による弾性率向上効果も大きいため、最も有効な手段として使われている。

【0003】

しかし、炭素繊維は比重が低く、添加量が増大すると他のフィラーと比較して樹脂中における体積分率が著しく増大するので、その結果、樹脂の流動性が低下して成形加工性が低下する。特に、高剛性が要求される材料から得られる成形品（製品）は薄肉品が多く、流動性が低いと加工上問題がある。また、炭素繊維等の繊維状フィラーで強化した場合、収縮率の異方性に起因したソリが生じるという問題もある。

【0004】

本発明は、上記のような問題点のない、流動性が優れているので成形性がよく、高い弾性率の成形品が得られる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、（A）熱可塑性樹脂 90～30 重量%、（B）繊維状フィラー 5～60 重量%及び（C）ホイスカー 5～60 重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明で用いる（A）成分の熱可塑性樹脂は、ポリアミド、スチレン系重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステルエーテル、ポリアミドエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネートからなる群から選ばれた1種以上が挙げられる。これらの中でもスチレン系重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれた1種以上が好ましく、ポリアミド、スチレン系重合体がより好ましい。

【0007】

ポリアミドとしては、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体、例えば、ナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）

及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン 6/66、6T 成分が 50 モル%以下であるナイロン 66/6T（6T：ポリヘキサメチレンテレフタラミド）、6I 成分が 50 モル%以下であるナイロン 66/6I（6I：ポリヘキサメチレンイソフタラミド）、ナイロン 6T/6I/66、ナイロン 6T/6I/610 等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン 6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン 6I）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタラミド（ナイロン M5T）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）イソフタラミド（ナイロン M5I）等の芳香族ポリアミド樹脂、ナイロン 6T/6I、ナイロン 6T/M5T 等の共重合体から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

【0008】

また、ポリアミドとしては、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、例えば、ナイロン 6、ポリ- ω -ウンデカナミド（ナイロン 11）、ポリ- ω -ドデカナミド（ナイロン 12）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体；ジアミンとジカルボン酸からなるポリアミドとの共重合体、例えば、ナイロン 6T/6、ナイロン 6T/11、ナイロン 6T/12、ナイロン 6T/6I/12、ナイロン 6T/6I/610/12 から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

【0009】

スチレン系重合体としては、スチレン及び α 置換スチレン、核置換スチレン等のスチレン誘導体の重合体、前記単量体と、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル化合物及び／又はブタジエン、イソプレン等の共役ジエン化合物の単量体から得られる共重合体が挙げられる。このようなスチレン系重合体としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS 樹脂）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS 樹脂）、スチレン-メタクリレート共重合体（MS 樹脂）、スチレン-ブタジエン共重合体（SBS 樹脂）等が好ましい。

【0010】

また、ポリアミドとスチレン系重合体との相溶性を高めるため、カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体をスチレン系重合体

の一部として配合してもよい。

【0011】

カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体であり、下記のものが挙げられる。

【0012】

①カルボキシル基含有不飽和化合物を共重合したゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルを必須成分とする単量体又は芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を重合して得られたグラフト重合体

②ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を共重合して得られたグラフト共重合体

③カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されていないゴム強化スチレン系樹脂とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須成分とする単量体の共重合体との混合物

④上記①、②とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須とする共重合体との混合物

⑤上記①～④と芳香族ビニルを必須成分とする共重合体との混合物

上記①～⑤において、芳香族ビニルとしてはスチレンが好ましく、芳香族ビニルと共重合する単量体としてはアクリロニトリルが好ましい。カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系重合体の含有量は、(A)成分中、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～7重量%である。

【0013】

(A)成分の組成物中の含有量は90～30重量%、好ましくは90～40重量%、更に好ましくは90～50重量%である。

【0014】

本発明で用いる(B)成分の繊維状フィラーは、炭素繊維、ガラス繊維、その他の無機繊維(炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維等)が挙げられるが、これらの中でも製造コストと補強効果を考慮すると炭素繊維が好ましい。炭素繊維は、セル

ロース系、PAN系、ピッチ系等の炭素繊維が挙げられる。

【0015】

(B)成分の組成物中の含有量は、(C)成分との組合せにより、組成物の流動性や成形品の機械的強度等を相乗的に高めるため、5～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは5～40重量%である。

【0016】

本発明で用いる(C)成分のホイスカーは、(B)成分、特に炭素繊維との組合せにより相乗効果を発揮する成分で、金属及び非金属のいずれでもよく、硼酸アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、リン酸ナトリウムカルシウム、硼酸マグネシウム、2硼化チタン、 α -アルミナ、クリソタイル、ワラストナイト等からなるものが挙げられる。

【0017】

ホイスカーは、組成物全体の体積の増加を抑制して、流動性を高めるため、比重が高いものがよく、比重が2以上のものが好ましくは2.5以上のものがより好ましく、2.9以上のものが更に好ましい。

【0018】

(C)成分の組成物中の含有量は、(B)成分との組合せにより、組成物の流動性や成形品の機械的強度等を相乗的に高めるため、5～60重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは5～30重量%である。

【0019】

本発明は、上記の(A)～(C)成分のほかに、更に難燃剤を配合することができ、この難燃剤としては、赤燐系難燃剤及び水和金属系難燃剤から選ばれた1種以上が好ましい。

【0020】

赤燐系難燃剤は、赤燐又は燐を含む化合物が挙げられ、赤燐は、黄燐を転化した後に粉碎したもの、転化前に黄燐の状態で細かく分けて転化したもの等を使用でき、表面が未処理のものや経時変化により黒燐を含有しているものも使用できる。燐を含む化合物は、10重量%以上の燐を含むものが望ましい。これらの赤

燐又は燐を含む化合物は、安全性等を考慮するとベース樹脂でマスターバッチ化されているものが好ましい。

【0021】

水和金属系難燃剤としては、アルカリ金属水和金属、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水和物等から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも水酸化マグネシウムが好ましい。

【0022】

難燃剤の組成物中の含有量は、(A)～(C)成分の合計100重量部に対して、好ましくは5～50重量部、より好ましくは5～20重量部である。

【0023】

本発明の組成物には、必要に応じて上記以外の難燃剤（ブロム系難燃剤、塩素系難燃剤、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤等）、熱、光、酸素に対する安定剤（フェノール系化合物、リン系化合物等の酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、サリチル酸フェニル化合物等の紫外線吸収剤；ヒンダードアミン系安定剤やスズ化合物、エポキシ化合物等の熱安定剤）、可塑剤、ジメチルポリシロキサン等の撓動性改良剤、滑剤や離型剤、帯電防止剤、着色剤等を添加してもよい。

【0024】

本発明の成形品は、上記の熱可塑性樹脂組成物を押出成形、射出成形等の種々の成形法により成形して得ることができる。また、本発明の成形品は、必要に応じて、電気めっき、無電解めっき、溶融めっき、衝撃めっき、真空めっき、化学蒸着等の公知の金属めっき法により成形品の表面を金属めっきすることができる。本発明の成形品は、家電やOA機器のハウジングや部品等に有用であり、金属めっきされた成形品は特に難燃性が優れている。

【0025】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例、比較例では、下記の各成分を用いた。

(A) 成分

ポリカーボネート：数平均分子量 18,000

ナイロン 6：数平均分子量 12,000

A B S 樹脂：スチレン量 45%、アクリロニトリル量 15%、ゴム量 40%

マレイン酸変性 A B S 樹脂：スチレン量 42%、アクリロニトリル量 15%、
ゴム量 40%、マレイン酸量 3%

(B) 成分

炭素繊維；バスファイト HTA-C6-NR（直径 7 μ m、繊維長 6 mm）

(C) 成分

硼酸アルミニウムホイスカー；アルボレックス Y

難燃剤

赤燐系難燃剤；ノーバエクセル 140（燐化学工業社製）

水酸化マグネシウム；キスマ 5 A（協和化学工業社製）

実施例 1～3、比較例 1～6

表 1 に示す各成分〔(A)～(C) 成分は重量%、難燃剤は (A)～(C) 成分に対する重量部表示〕をブレンドし、2 軸押出機にて熔融混練し、ペレット状の樹脂組成物を得た。押出成形温度は 250℃で行い、炭素繊維はサイドフィーダーから投入し、炭素繊維長は押出機のスクリー操作により調整した。これらの組成物を用い、下記の方法で表 1 に示す各測定を行った。

【0026】

（曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、ソリ）

射出成形機（シリンダー温度 250℃、金型温度 60℃；三菱重機工業（株）製 265/100MSII）を用い、ペレット状樹脂組成物から、曲げ試験用に厚み 1/4 インチの試験片、アイゾット試験用にノッチ付きの 1/4 インチの試験片、ソリ（寸法安定性）評価用に 120 mm×120 mm×2 mm の平板を作成した。曲げ試験については ASTM D790、アイゾット衝撃試験は ASTM D256 に準拠し、ソリ量についてはハイトゲージを使用し、23℃、50%RH にて測定した。

【0027】

（流動性）

流動性はメルトインデックスで評価し、ASTM D 1 2 3 8 に準拠した。測定条件は 2 8 0 ℃で行い、おもりとピストンの重量の合計を 1 0 k g として行った。

【 0 0 2 8 】

(難燃性)

米国UL規格のUL 9 4 に規定されている垂直燃焼性試験 (9 4 V - 0) に準拠し、1 3 × 1 3 0 × 0 . 8 m m の試験片で評価した。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリカーボネート	50			50	40				
(A) ナイロン 6		35	28			35	35	28	28
ABS 樹脂		8	6			8	8	6	6
マレイン酸変性ABS樹脂		7	6			7	7	6	6
(B) 炭素繊維	30	30	30	50		50		50	
(C) 硼酸アルミニウムホイスカー	20	20	20		60		60		60
赤燐系難燃剤			5					5	5
水酸化マグネシウム			5					5	5
曲げ弾性率 (Mpa)	18000	25000	24500	24000	25000	25000	25000	25500	24500
アイゾット衝撃強度 (J/m)	50	98	88	45	30	80	28	60	25
ソリ (mm)	0.6	0.6	0.5	2.2	0.3	2.5	0.3	2.3	0.3
流動性 (MI) (g/10mm)	22	40	35	5	15	18	20	22	25
燃焼性 0.8mm	該当せず	該当せず	V-0	該当せず	該当せず	該当せず	該当せず	V-0	V-0

【0030】

実施例 1 と比較例 1、2 との対比、実施例 2 と比較例 3、4 との対比、実施例

3 と比較例 5、6 との対比から明らかなとおり、実施例 1 ～ 3 の組成物は、（B）及び（C）成分の両方を含んでいることにより、いずれか一方しか含んでいない比較例 1 ～ 6 と比べると、各測定項目においてバランスのよい結果を示した。特に、流動性については（B）及び（C）成分を組み合わせることによって大幅に向上しており、成形性の向上による薄肉品への適用がより容易になったという点と、更には薄肉品の機械的強度も高いという点を考え合わせると、工業上の効果は非常に大きい。

【0 0 3 1】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、（B）成分、特に炭素繊維と（C）成分を組み合わせることによる相乗作用により、組成物の流動性が高まるので成形性がよく、曲げ弾性率、耐衝撃強度等の機械的強度が向上し、成形品にソリが生じることもない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性が優れ、成形品の機械的強度が優れている熱可塑性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂 9 0 ～ 3 0 重量%、(B) 繊維状フィラー 5 ～ 6 0 重量%及び (C) ホイスター 5 ～ 6 0 重量%を含有する熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

